第30卷 第6期
2016年6月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 6
June 2016

w(MgO)对高钛高炉渣黏流特性的影响*

唐昭辉 丁学勇 董 越 刘程宏 魏 国

(东北大学冶金学院 沈阳 110819)

摘 要 针对攀西地区高镁型钒钛磁铁矿用量增加、高炉渣中MgO质量分数逐渐升高的特点, 开展了w(MgO)对含TiC、TiN、Ti(C, N) 等高熔点物质的高钛型高炉渣黏流特性影响的试验研究。结果表明, 对于$w(TiO_2)$=20%、$w(A1_2O_3)$=14%、二元碱度R_2为1.0～1.2的高炉渣, w(MgO)由8%增加到12%时, 熔化性温度由1332℃升高到1364℃, 炉渣趋于“短渣”特性; 1450℃以上时, 炉渣黏度低于0.3 Pa•s, 仍具有良好的流动性, 可满足高炉生产要求。

关键词 材料合成与加工工艺, 高钛型高炉渣, w(MgO), 黏度, 熔化性温度

分类号 TF534.1 文章编号 1005-3093(2016)06-0443-05

Influence of w(MgO) on Viscous Flow Property of High Ti-containing Blast Furnace Slag

TANG Zhaohui DING Xueyong DONG Yue LIU Chenghong WEI Guo**

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

*Supported by National Nature Science Foundation of China No.51174048 and the Fundamental Research Funds for the Central Universities No.N120402011.

Manuscript received November 30, 2015; in revised form December 24, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)83687718, E-mail: weig@smm.neu.edu.cn

ABSTRACT It is well known that the increasing dosage of high Mg-containing V-bearing titanomagnetite, the iron ore was adopted for the iron works at Panxi area of the Southwest China and correspondingly the MgO content (%mass fraction) increased gradually in the blast furnace slag. In view of the above fact, it is meaningful to investigate the influence of MgO content on the viscous flow property of high-Ti blast furnace slag containing high melting point material, such as TiC, TiN, Ti(C, N) etc. Results show that the blast furnace slag containing 20% TiO_2 and 14% $A1_2O_3$ presents the so call "short slag" characteristic with binary basicity R_2 in a range of 1.0～1.2, of which the melting temperature increases from 1332℃ to 1364℃ with the increasing MgO content from 8% to 12% . At temperatures above 1450℃, the slag viscosity is lower than 0.3 Pa•s with a good liquidity, which can meet the requirements for the smooth operation of blast furnace.

KEY WORDS synthesizing and processing technics, BF slag of high titanium, w(MgO), viscosity, melting temperature

MgO是高炉渣的主要成分之一, 其含量大小与炉渣的冶金性能、高炉生产的顺行密切相关。关于w(MgO)对普通高炉渣冶金性能的影响, 国内外研究及实践[1-8]表明: 随着炉渣中w(MgO)在一定范围内增加, 高炉渣的固液相共存区变宽、熔化温度降低, 可以明显改善炉渣的流动性和脱硫性能。含钛高炉渣与普通高炉渣的冶金性能有较大差异, 关于w(MgO)对高钛高炉渣黏流特性研究较为缺乏。邱贵宝等[9]基于纯化学试剂配渣进行了$CaO-SiO_2-MgO-A1_2O_3-TiO_2$五元渣黏流特性的基础研究。相关研究表明[10-12], 高钛型高炉渣变稠的主要原因之一是钛氧化物还原生成的钛的碳、氮化物不溶于炉渣, 以微米级固溶体悬浮物形态弥散在液态炉渣中, 从而显著增大了炉渣的黏度。现有研究大多未考虑TiC、TiN、Ti(C, N) 等高熔点物质对含钛型高炉渣黏流特性的影响。因此, 生产缺乏明确理论来解决高炉冶炼高钛型钒钛磁铁矿过程中的难题[13]——炉渣冶金性能不稳定, 渣铁分离较差, 高炉冶炼指标偏低。

*国家自然科学基金51174048和中央高校基本科研业务费专项资金N120402011资助项目。
2015年11月30日收到初稿; 2015年12月24日收到修改稿。
本文联系人: 魏 国
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.687

本文针对攀西地区钢铁企业高镁型钒钛磁铁矿(w(MgO)超过3.0%)用量增加, 炉渣中w(MgO)逐渐升高的特点, 以现场高MgO高钛炉渣(TiC等物质总含量约0.33%)为原料, 使用少量纯化学试剂对炉渣成分进行调整, 研究了w(MgO)对高钛高炉渣黏度和熔化性温度的影响, 期望为高炉冶炼高镁型钒钛磁铁矿生产提供理论依据。

1 实验方法

1.1 实验原料

现场取得的高炉渣化学成分见表1, 由表可知, 该高炉渣为典型高钛渣, 其中二元碱度R_2=1.01, w(TiO_2)=20.19%, w(MgO)=9.59%。为保证炉渣组成尽可能接近实际高炉渣(TiC等物质的存在), 使用现场高炉渣为主原料, 加入适量纯化学试剂调整成分。根据企业高炉生产特点, 设定本研究炉渣成分为w(TiO_2)=20%、w(Al_2O_3)=14%, 二元碱度R_2分别为1.0、1.1、1.2, w(MgO)分别为8%、10%、12%, 共9组试验, 具体配渣方案见表2。由表2可知, 各组分中现场渣占比介于83.42%−97.63%, TiC等物质含量介于0.28%−0.32%。相关研究表明[12, 14], 当TiC等物质含量低于1%时对高温炉渣黏度的影响较小。

1.2 实验设备和方法

采用东北大学自主研发的RTW-10型熔体物理性能综合测定仪测定高炉渣的黏度及其熔化性温度。RTW-10型熔体物理性能综合测定仪结构如图1所示。

由于本文实验以现场高炉渣为主原料, 而渣中TiC等物质在高炉的高温、高还原势下才能生成并稳定存在。而在炉外由于达不到高炉中的高还原势条件, 因此高温下TiC等物质极易发生如下(1)、(2)式所示的反应而逐渐减少。为了与高炉炉缸中炉渣与焦炭充分接触的条件一致, 盛渣选用内径40 mm的石墨质坩埚, 并通过控制实验过程的气氛、升温速率、恒温时间、温降开始的温度、温降速率、搅拌速度、渣量等条件均一致, 以尽量维持实验组渣中TiC等物质含量相近。

$$TiC(s) + 3/2O_2(g) = TiO_2 + CO \tag{1}$$

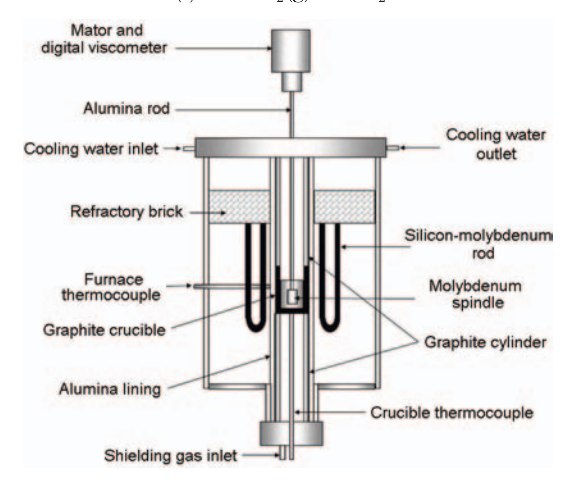


图1 RTW-10型熔体物性综合测定仪示意图

Fig.1 Schematic diagram of RTW-10 integrated instrument for measurement of melt properties

表1 高炉现场渣化学成分

Table 1 Chemical composition of BF slags (%)

R_2	w(CaO)	w(SiO_2)	w(TiO_2)	w(Al_2O_3)	w(MgO)	w(Ti(C, N))	w*
1.03	26.91%	26.12%	20.19%	13.65%	9.59%	0.33%	3.21%

表2 炉渣试样成分组成/%

Table 2 Experimental compositions (%)

R_2	w(CaO)	w(SiO_2)	w(MgO)	w(Al_2O_3)	w(TiO_2)	w(Ti(C,N))	w*	Slag proportion
1.00	27.52%	27.52%	8.00%	14.00%	20.00%	0.28%	2.68%	83.42%
1.00	26.27%	26.27%	10.00%	14.00%	20.00%	0.32%	3.14%	97.63%
1.00	25.33%	25.33%	12.00%	14.00%	20.00%	0.31%	3.03%	94.14%
1.10	28.83%	26.21%	8.00%	14.00%	20.00%	0.28%	2.68%	83.42%
1.10	27.56%	25.05%	10.00%	14.00%	20.00%	0.32%	3.07%	95.90%
1.10	26.56%	24.14%	12.00%	14.00%	20.00%	0.31%	2.99%	92.43%
1.20	30.02%	25.02%	8.00%	14.00%	20.00%	0.28%	2.68%	83.42%
1.20	28.77%	23.98%	10.00%	14.00%	20.00%	0.30%	2.95%	91.80%
1.20	27.75%	23.12%	12.00%	14.00%	20.00%	0.29%	2.84%	88.52%

Note: In the tables 1 and 2, w* represents the sum of the content of FeO, MnO and V_2O_3.

$$\Delta G_1^\theta = -1431700 + 159.78T$$

$$TiN(s) + O_2(g) = TiO_2 + 1/2N_2(g) \qquad (2)$$

$$\Delta G_2^\theta = -1165800 + 164.84T$$

浸入炉渣中的旋转测头为钼质。为防止炉渣熔化过程中的喷溅, 坩埚上放置与坩埚外径尺寸相同的石墨套筒进行保护。实验全程由计算机自动控温, 当温度达到1500℃时恒温30 min, 待熔渣的温度和成分均匀后, 然后开始以200 r/min转速、3℃/min降温速率测定炉渣黏度。将斜率为-1的斜线与η-T曲线相切点所对应的温度定义为熔化性温度(t_S), 与t_S相对应的黏度定义为炉渣黏度(η_S)。

2 结果与讨论

2.1 MgO含量对炉渣黏度的影响

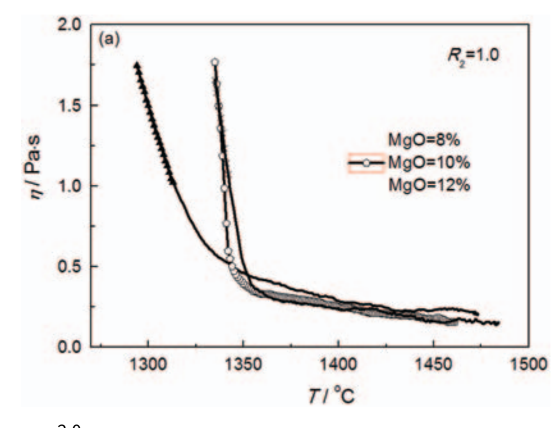
根据试验方案测定了二元碱度R_2分别为1.0、1.1、1.2炉渣的黏度-温度曲线, 结果如图2所示。

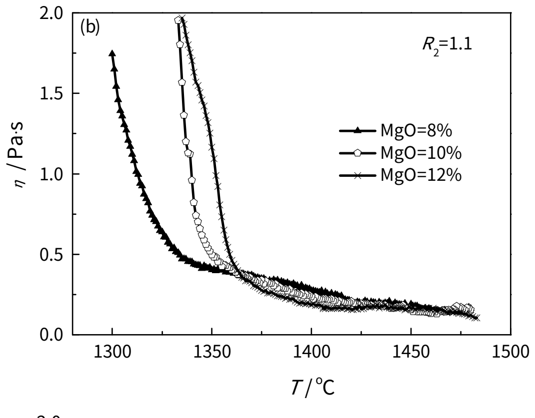
由图2可知, 在本研究范围内, 炉渣表现出较明显的“短渣”特征, 且随着*w*(MgO)增加, 特征更为明显。炉渣黏度随着温度的升高而降低, 且在低于拐点温度区下降得快, 在高于拐点温度区下降得慢。同碱度条件下η-T曲线随着*w*(MgO)增大逐渐向右平移, 表明拐点温度随着*w*(MgO)增大逐渐升高, 炉渣稳定性明显变差。

炉渣在高炉中温度一般高于1450℃。由图2可见, 此温度范围内*w*(MgO)变化对高炉渣黏度影响较小, 随着*w*(MgO)增加和温度的升高, 高炉渣黏度稍降低。这与邱贵宝等的研究结果基本一致[9]。根据熔渣离子结构理论, 因碱性氧化物*w*(MgO)增加, 高温熔融条件下提供的自由O^{2-}离子增加, 使TiO_2、Al_2O_3、SiO_2等复杂网状的离子结构解体, 从而降低了高温炉渣的黏度。因此, 在高炉生产过程中, 可以适当增加渣中MgO含量来降低炉渣黏度, 改善其流动性, 从而促进渣铁分离, 有利于高炉的生产顺行。

炉渣离开高炉后, 温度迅速下降, 其黏流特性直接影响渣铁分离及后续操作。通常炉渣在铁水沟、铁水包中温度低于1400℃。由图2可见, 不同*w*(MgO)的炉渣流动性差异明显, 随着*w*(MgO)增大炉渣黏度逐渐增大, 且*w*(MgO)越高炉渣黏度对温度变化越灵敏, 即温度对*w*(MgO)为12%的炉渣黏度影响最大。

由图2a可知, 当炉渣R_2=1.0时, *w*(MgO)=8%的η-T曲线相对平滑, 拐点不太明显; 而*w*(MgO)为10%、12%时, 其黏度曲线几乎重合, 且有明显的拐点, 短渣特性明显。当炉渣R_2=1.1时(图2b), *w*(MgO)为8%的炉渣变化相对较缓, 但已出现短渣的特征; *w*(MgO)为10%、12%的炉渣温度-黏度曲线有明显拐点, 短渣特性明显。当炉渣R_2=1.2时(图2c), *w*(MgO)分别为8%、10%、12%的3组炉渣黏度曲线拐点非常明显, 短渣特性明显。黏度-温度曲线上出现拐点, 一方面由于高钛型高炉渣易于结晶析出大量的高熔点固相, 导致了熔体黏度的增大; 另一方面由于晶体的析出要释放出结晶潜热, 使熔体温降速率减缓, 进而导致黏度-温度曲线上的突起。





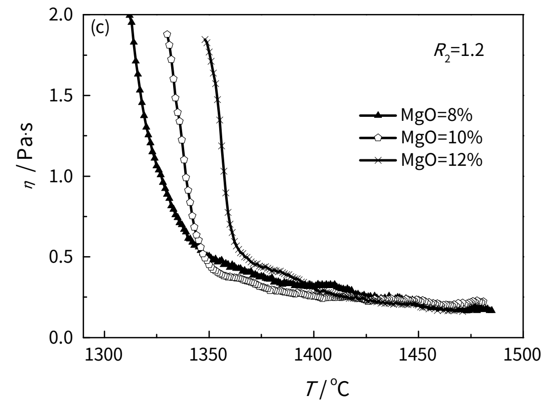


图2 *w*(MgO)对炉渣η-T的影响

Fig.2 Effect of *w*(MgO) on the η-T curve

R_2=1.1、*w*(MgO)分别为10%、12%的渣于1450℃下水淬并进行XRD分析, 结果见图3。由图可知, 碱度R_2为1.1高钛型高炉渣冷却后矿物以巴依石及钙钛矿为主, 这与莫培根等[15]研究结果吻合。随着*w*(MgO)的增大, 钙钛矿峰强度逐渐增大, 表明*w*(MgO)的增

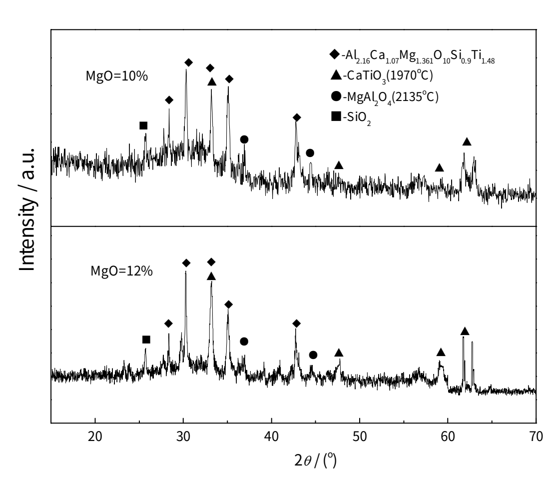


图3 炉渣矿物组成图

Fig.3 The mineral composition of BF slag

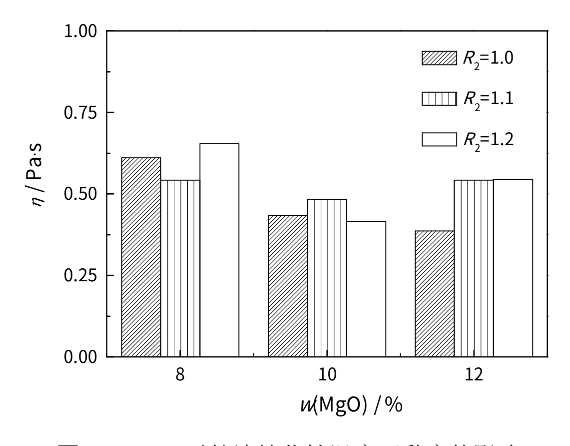


图4 w(MgO)对炉渣熔化性温度下黏度的影响

Fig.4 Effect of w(MgO) on the melting temperature viscosity

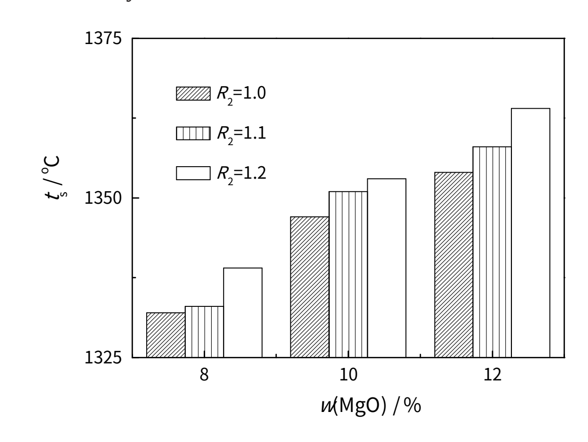


图5 w(MgO)对熔化性温度影响图

Fig.5 Effect of w(MgO) on the melting temperature

加可以促进低温下炉渣中钙钛矿的生成(熔渣离子结构理论表明, 因碱性MgO含量增加, 熔渣中的O^{2-}离子增加, 而炉渣中的TiO_2属弱酸性氧化物, 当其吸附O^{2-}离子形成大的含钛离子团时, 与熔渣中的金属钙阳离子结合率增加, 易形成高熔点矿物钙钛矿), 在一定程度上促进了钙钛矿相析出, 从而导致了低温条件下炉渣随着w(MgO)增大黏度逐渐增大, 且w(MgO)越高炉渣黏度对温度变化越灵敏。

2.2 w(MgO)对炉渣黏度及其熔化性温度的影响

w(MgO)对炉渣的黏度及其熔化性温度的影响分别见图4和5。

由图4可知, 碱度、w(MgO)对炉渣的黏度都有一定的影响, 低碱度条件下, 随着w(MgO)增加, 炉渣黏度逐渐减小, 在碱度、w(MgO)协同影响作用下, 炉渣黏度在0.38～0.65 Pa·s之间波动。当炉渣碱度R_2=1、w(MgO)=8%时, 黏度达到最大0.65 Pa·s; 当炉渣碱度R_2=1.2、w(MgO)=12%时, 黏度最小为0.35 Pa·s; 当w(MgO)=10%, 碱度R_2介于1.0～1.2时, 炉渣黏度均小于0.5 Pa·s, 这对于高炉炉缸中渣铁分离和畅流是有利的。

由图5可知, 随着碱度增大、w(MgO)增加, 炉渣熔化性温度都升高, 且w(MgO)较碱度对炉渣熔化性温度的影响更大。其中, 当炉渣碱度为R_2=1、w(MgO)=8%时, 熔化性温度最低为1332℃; 当炉渣碱度为R_2=1.2、w(MgO)=12%时, 熔化性温度达到最高为1364℃。普通高炉渣的熔化性温度范围是1250℃~1350℃, 而高钛型高炉渣的熔化性温度一般为1330℃~1450℃[16]。在碱度、w(MgO)协同影响作用下, 实验炉渣熔化性温度介于1332℃～1364℃之间, 熔化性良好, 能够满足高炉正常冶炼的要求。

3 结 论

1. 低w(MgO)高碱度炉渣短渣的特征明显, 当w(MgO)大于10%时, 低碱度炉渣的短渣特征开始显现。炉渣温度低于1400℃, 不同w(MgO)渣的流动性差别明显, 随着w(MgO)增大炉渣黏度逐渐增大, 且w(MgO)越高炉渣黏度对温度变化越灵敏; 炉渣温度高于1450℃时, 不同w(MgO)渣的流动性差别不大, 但随着w(MgO)增大炉渣黏度逐渐减小。

2. 碱度、w(MgO)对炉渣的黏度都有一定的影响, 低碱度条件下, 随着w(MgO)增加, 炉渣黏度逐渐减小, 在碱度、w(MgO)协同影响作用下, 炉渣黏度在0.38−0.65 Pa·s之间波动。

3. 实验中炉渣熔化性温度范围是1332−1364℃, 在高钛型高炉渣的熔化性温度区间内。随着碱度增大及w(MgO)增加, 高熔点矿物钙钛矿增多, 炉渣熔化性温度逐渐升高, w(MgO)较碱度对炉渣熔化性温度的影响更大。

4. 在$w(Al_2O_3)$为14%、$w(TiO_2)$为20%的典型高钛型高炉渣生产过程中, 控制二元碱度$R_2$1.0−1.1, w(MgO)8%−10%为宜。

参 考 文 献

1 H. Kim, H. Matsuura, F. Taukihashi, W. Wang, J.M. Dong, I. Sohn, Effect of Al_2O_3 and CaO/SiO_2 on the viscosity of calcium-silicate based slags containing 10 mass pct MgO, Metallurgical & Materials Transactions B, **44**(1), 5(2012)

2 X. Dai, X. P. Gan, C. F. Zhang, Viscosities of FenO-MgO-SiO_2 and FenO-MgO-CaO-SiO2 slags, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **13**(6), 1451(2003)

3 B. Zhao, E. Jak, P. C. Hayes, in Tenth International Ferroalloys Congress, Phase Equilibria in High MgO Ferro- and silico-manganese Smelting Slags, edited by Shozo Mizoguchi (Japan, Iron Steel Institute Japan Keidanren Kaikan, 2005) p. 1019

4 B. Zhao, E. Jak, P. C. Hayes, Phase equilibria in high MgO ferromanganese and silico-manganese smelting slags, ISIJ International, **45**(7), 1019(2005)

5 V. Nurni, F.Z. Ji, D. S. Chen, S. Seetharaman, Viscosity measurements on some fayalite slags, ISIJ International, **41**(7), 722(2001)

6 A. Yazawa, Effects of Oxygen Pressure, Al_2O_3 and MgO on the liquidus surface of FeO_x-SiO_2-CaO System, Tetsu- to- Hagane, **86**, 1 (2000)

7 J. R. Kim, Y. S. Lee, D. J. Mim, S. M. Jung, S. M. Yi, Influence of MgO and Al_2O_3 contents on viscosity of blast furnace type slags containing FeO, ISIJ International, **44**(8), 1291(2004)

8 F. M. Shen, X. Jiang, G. S. Wu, G. Wei, X. G. Li, Y. S. Shen, Proper MgO addition in blast furnace operation, ISIJ International, **46** (1), 65(2006)

9 H. Wang, G. B. Qiu, Q. Y. Deng, S.W. Ma, in 3rd International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Viscosity Evolution of Blast Furnace Slag Bearing Titanium, edited by Tao Jiang, Jiann-Yang Hwang, Patrick Masset, Onuralp Yucel, Rafael Padilla, Guifeng Zhou, (USA, Wiley-TMS, 2012)p.137

10 DU Hegui, *The Principle of the Blast Furnace Smelting Vanadium Titanium Magnetite* (Beijing, Science Press, 1996) p.50
(杜鹤桂, *高炉冶炼钒钛磁铁矿原理*(北京, 科学出版社, 1996) p.50)

11 WAN Xin, PEI Henian, BAI Chenguang, ZHOU Peitu, Reduction of titanium oxide and thickening of blast furnace slag bearing higher titania, Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), **23**(5), 36(2000)
(万 新, 裴鹤年, 白晨光, 周培土, 钛氧化物还原与钛渣变稠, 重庆大学学报(自然科学版), **23**(5), 36(2000))

12 LV Qing, HUANG Honghu, CHEN Shujun, LIU Xiaojie, SUN Yanqin, DING Haichao, Effect of solid carbon and TiC content on the performance of high titanium-bearing slag of blast furnace, Iron Steel Vanadium Titanium, **36**(2), 84(2015)
(吕 庆, 黄宏虎, 陈树军, 刘小杰, 孙艳芹, 丁海超, 固体碳和TiC含量对含钛高炉渣性能的影响, 钢铁钒钛, **36**(2), 84(2015))

13 DU Hegui, DU Gang, The Influence of Ti(C, N) on Smelting in BF, Iron Steel Vanadium Titanium, **34**(5), 509(2003)
(杜鹤桂, 杜 钢, Ti(C, N)对高炉冶炼的影响, 钢铁钒钛, **12**(3), 1 (1991))

14 ZHANG Lu, Study on the Rheological Properties and Conductivity of Heterogeneous Phase Titanium-Bearing Metallurgical Slag, Master Degree Thesis, Northeastern University(2013)
(张 璐, 非均相含钛冶金熔渣流变特性及导电性研究, 硕士学位论文, 东北大学(2013))

15 MOK Puikun, CHEN Chungshan, An investigation of viscosity, fusibility and mineral constitution of blast-furnace titanoslags, Acta Metallugica Sinica, **7**(4), 363(1964)
(莫培根, 陈钧珊, 高炉型钛渣的黏度, 熔化性和矿物组成, 金属学报, **7**(4), 363(1964))

16 ZHANG Wei, ZHAO Kai, RAO Jiating, FU Weiguo, CHU Mansheng, Discussion on Standardization of Melt-Property Temperature of Slag, Journal of Iron and Steel Research, **23**(1), 16(2011)
(张 伟, 赵 凯, 饶家庭, 付卫国, 储满生, 炉渣熔化性温度标准化的探讨, 钢铁研究, **23**(1), 16(2011))

